

環境大気中における最近の揮発性有機化合物濃度

Recent Concentration of Volatile Organic Matter in the Environmental Atmosphere

宮 本 潤

MIYAMOTO, Jun

揮発性有機化合物の中で指針値が設定されているアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物ならびにニッケル化合物の最近の濃度（1997年度から2006年度まで）について、時系列分析の手法を用いることにより解析した。10年間に、アクリロニトリルは $0.021 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、塩化ビニルモノマーは $0.045 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、水銀及びその化合物は $0.124\text{ngHg}/\text{m}^3$ 、ニッケル化合物は $0.062\text{ngNi}/\text{m}^3$ それぞれ全体的に減少したことを明らかにした。そして、揮発性有機化合物濃度の減少に対する光化学オキシダント濃度の増加について考察した。

1. 緒 言

非メタン炭化水素（NMHC）と窒素酸化物（NO_x）を原因物質とする光化学オキシダント（O_x）の濃度は最近上昇傾向にある。大都会（東京都23区、名古屋市、大阪市等）およびその近隣の都市においても高濃度のオキシダントが生成している。

さらに、日本海沿岸の諸都市においても近年発生している。例えば、鹿児島県、長崎県、島根県、石川県、富山県、新潟県、秋田県でもオキシダント濃度が高くなっている。すなわち、大工場あるいは高速道路が存在しない地域でも高濃度のオキシダントがみられる。

都市域およびその近郊における最近の高オキシダントの発生は、揮発性有機化合物（VOC）が主要な原因物質であるとみなされている。しかし、VOCの濃度は最近減少傾

向にある。著者は、前報¹⁾で、VOCの中で環境基準が設定されている物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとジクロロメタン）濃度に関して、それらとO_x生成の関連性について明らかにした。

日本海沿岸の諸都市において観察される高濃度オキシダントは、中国から偏西風によって移流されたものであるとみなされている^{2,3)}。

本報告では、VOCの中で指針値が設定されている物質の濃度の経時変化について示した。それらは、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物ならびにニッケル化合物である。

時系列分析の手法を用いて、これらの4物質に関するデータを解析した。

キーワード：揮発性有機化合物、光化学オキシダント、時系列分析

Key words : Volatile Organic Matter, Photochemical Oxidant, Time Series Analysis

2. データの解析方法

2.1 時系列分析

各物質の濃度の年平均値を変数Cで表す。1997年度、1998年度、1999年度、2000年度、2001年度、2002年度、2003年度、2004年度、2005年度および2006年度の年平均濃度をC₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉ およびC₁₀とする。

年度を変数tで表す。1997年度、1998年度、1999年度、2000年度、2001年度、2002年度、2003年度、2004年度2005年度および2006年度をt₁、t₂、t₃、t₄、t₅、t₆、t₇、t₈、t₉およびt₁₀とする。

C（従属変数）をt（独立変数）とみなし、7組の時系列データ（C₁, t₁）、（C₂, t₂）、（C₃, t₃）、（C₄, t₄）、（C₅, t₅）、（C₆, t₆）、（C₇, t₇）、（C₈, t₈）、（C₉, t₉） および（C₁₀, t₁₀）から最小二乗法により、次の一次式を求めた。

$$C = a t + b \quad \text{式1}$$

式1において、係数aは10年間（1997年度から2006年度まで）のベンゼンの増加率あるいは減少率を意味する。aが正の場合は濃度が増加したことを意味する。逆に、aが負の場合は濃度が減少したことを意味する。

本研究においては、4物質ごとに時系列分析を行い、式1に示す時系列直線を求めた。

2.2 分析データ

大気汚染状況報告書⁴⁾に掲載されたデータを使用した。その中で、指針値が設定されているアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物ならびにニッケル化合物に関するデータを解析した。

2.3 指針値

それぞれの物質の指針値は、表1のとおりである。

表1 各物質の指針値

物質名	指針値
アクリロニトリル	2 μg / m ³
塩化ビニルモノマー	10 μg / m ³
水銀及びその化合物	40 ngHg / m ³
ニッケル化合物	25 ngNi / m ³

3. 結果と考察

時系列分析により求めた結果を、以下に示す。

各物質の一般環境、発生源周辺、沿道および全体の濃度の時系列直線を求めた。

3.1 アクリロニトリルの場合

(A) 一般環境

図1.1に、10年間（1997年から2006年まで）の濃度の経時変化を示す。

図1.1において平均値の時系列式は、次のとおりである。

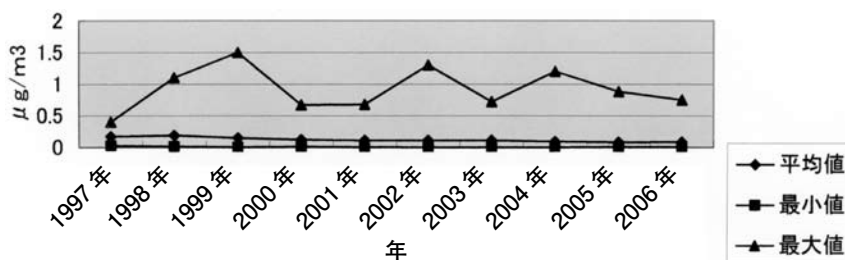


図1.1 一般環境の時間変化

環境大気における最近の揮発性有機化合物濃度

$$y = -0.011t + 0.183 \quad \text{式 2・1}$$

アクリロニトリルの一般環境における10年間の平均値の平均値は $0.122 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

(B) 発生源周辺

図1.2に、10年間の濃度の経時変化を示す。図1.2において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.031t + 0.416 \quad \text{式 2・2}$$

アクリロニトリルの発生源における10年間の平均値の平均値は $0.243 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

(C) 沿道

図1.3に、10年間の濃度の経時変化を示す。図1.3において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.009t + 0.190 \quad \text{式 2・3}$$

アクリロニトリルの沿道における10年間の平均値の平均値は $0.142 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

(D) 全体

図1.4に、10年間の濃度の経時変化を示す。図1.4において平均値の時系列式は、次のとおりである。

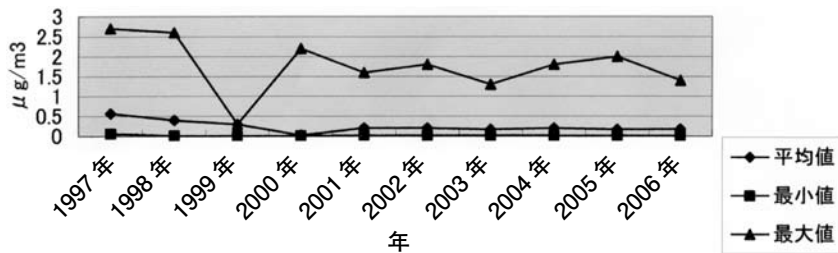


図1.2 発生源の時間変化

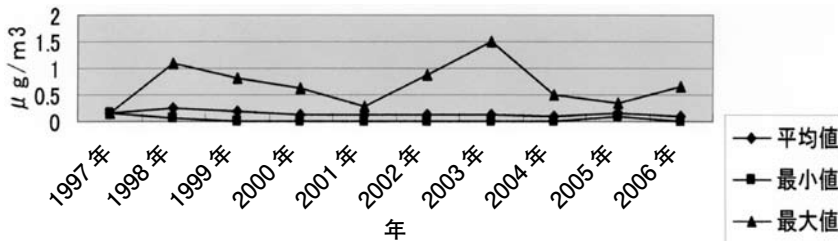


図1.3 発生源の時間変化

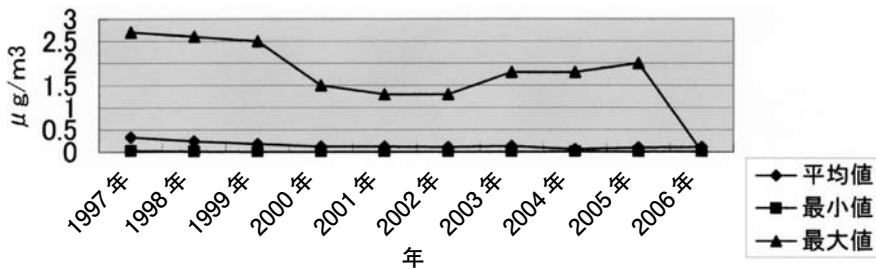


図1.4 全体の時間変化

$$y = -0.021 t + 0.268 \quad \text{式 2} \cdot 4$$

アクリロニトリルの全体における10年間の平均値の平均値は $0.150 \mu\text{g} / \text{m}^3$ である。

3.2 塩化ビニルモノマーの場合

(A) 一般環境

図2.1に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図2.1において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.014 t + 0.164 \quad \text{式 3} \cdot 1$$

塩化ビニルモノマーの全体における10年間の平均値の平均値は $0.086 \mu\text{g} / \text{m}^3$ である。

(B) 発生源周辺

図2.2に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図2.2において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.104 t + 0.978 \quad \text{式 3} \cdot 2$$

塩化ビニルモノマーの全体における10年間の平均値の平均値は $0.408 \mu\text{g} / \text{m}^3$ である。

(C) 沿道

図2.3に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図2.3において平均値の時系列式は、次のとおりである。

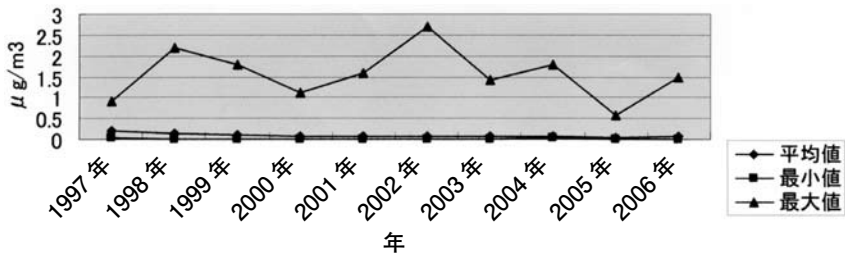


図2.1 一般環境の時間変化

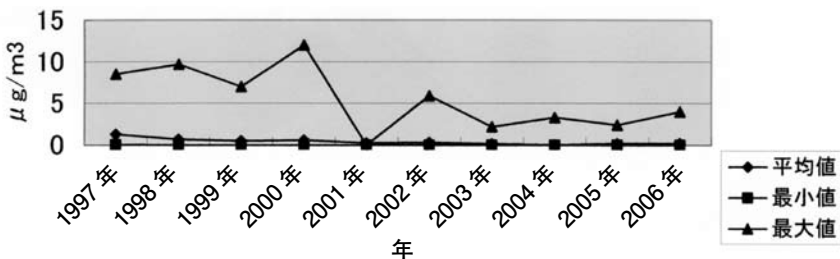


図2.2 発生源周辺の時間変化

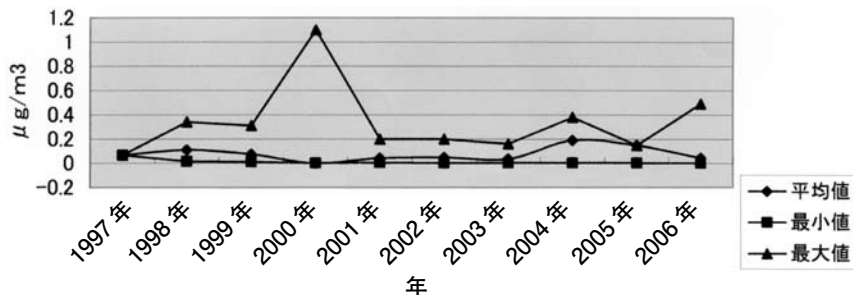


図2.3 沿道の時間変化

環境大気中における最近の揮発性有機化合物濃度

$$y = 0.003 t + 0.067 \quad \text{式 3・3}$$

塩化ビニルモノマーの全体における10年間の平均値の平均値は $0.085 \mu\text{g} / \text{m}^3$ である。

(D) 全体

図2.4に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図2.4において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.045 t + 0.423 \quad \text{式 3・4}$$

塩化ビニルモノマーの全体における10年間の平均値の平均値は $0.178 \mu\text{g} / \text{m}^3$ である。

3.3 水銀及びその化合物の場合

(A) 一般環境

図3.1に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図3.1において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.133 t + 3.100 \quad \text{式 4・1}$$

水銀及びその化合物の一般環境における10年間の平均値の平均値は $2.467 \text{ngHg} / \text{m}^3$ ある。

(B) 発生源周辺

図3.2に、10年間の濃度の経時変化を示す。

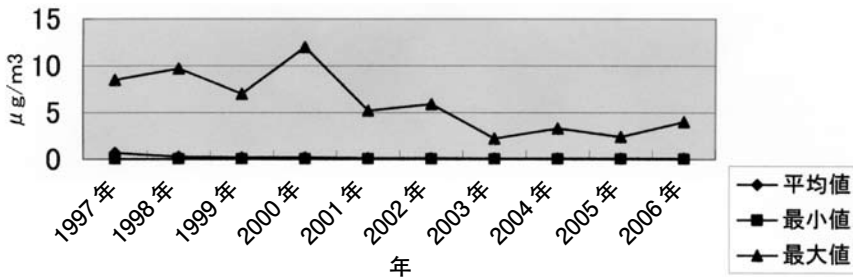


図2.4 全体の時間変化

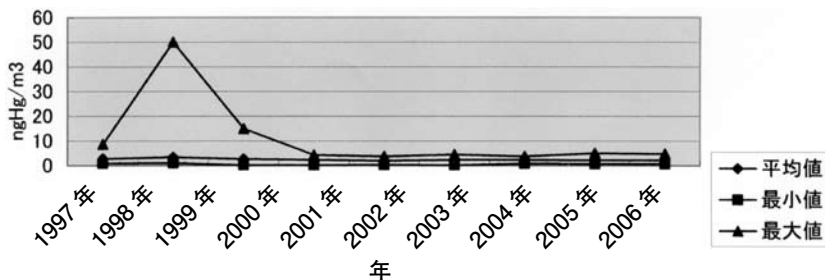


図3.1 一般環境の時間変化

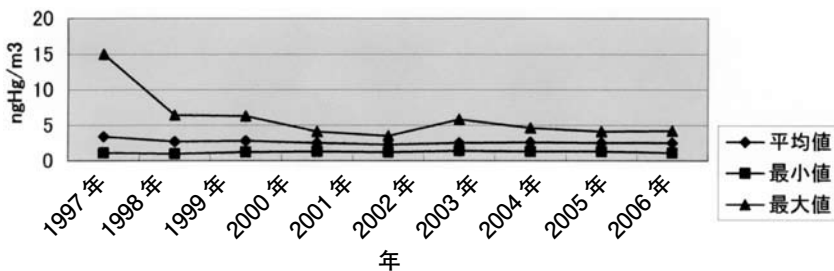


図3.2 発生源の時間変化

図3.2において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.094 t + 3.086 \quad \text{式 4・2}$$

水銀及びその化合物の発生源における10年間の平均値の平均値は2.644ngHg / m³である。

(C) 沿道

図3.3に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図3.3において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -127 t + 3.161 \quad \text{式 4・3}$$

水銀及びその化合物の全体における10年間の平均値の平均値は2.556ngHg / m³である。

(D) 全体

図3.4に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図3.4において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.124 t + 3.082 \quad \text{式 4・4}$$

水銀及びその化合物の全体における10年間の平均値の平均値は2.489ngHg / m³である。

3.4 ニッケル化合物の場合

(A) 一般環境

図4.1に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図4.1において平均値の時系列式は、次のとおりである。

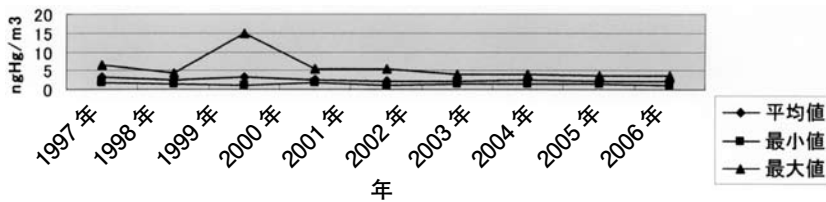


図3.3 沿道の時間変化

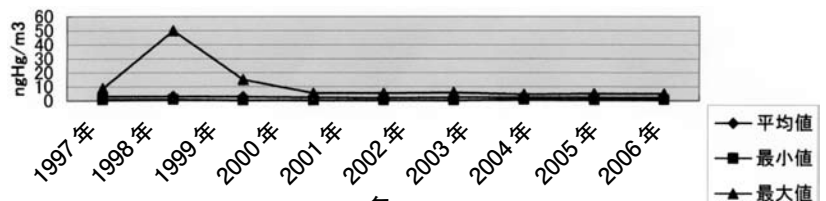


図3.4 全体の時間変化

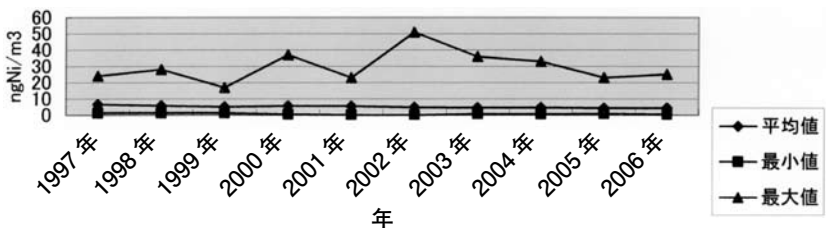


図4.1 一般環境の時間変化

環境大気における最近の揮発性有機化合物濃度

$$y = -0.214 t + 6.287 \quad \text{式 5・1}$$

ニッケル化合物の一般環境における10年間の平均値の平均値は5.305ngNi / m³である。

(B) 発生源周辺

図 4.2に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図4.2において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.315 t + 11.600 \quad \text{式 5・2}$$

ニッケル化合物の発生源における10年間の平均値の平均値は9.870ngNi / m³である。

(C) 沿道

図 4.3に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図4.3において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.250 t + 6.720 \quad \text{式 5・3}$$

ニッケル化合物の沿道における10年間の平均値の平均値は6.580ngNi / m³である

(D) 全体

図 4.4に、10年間の濃度の経時変化を示す。

図4.4において平均値の時系列式は、次のとおりである。

$$y = -0.062 t + 6.592 \quad \text{式 5・4}$$

ニッケル化合物の全体における10年間の平均値の平均値は6.410ngNi / m³である。

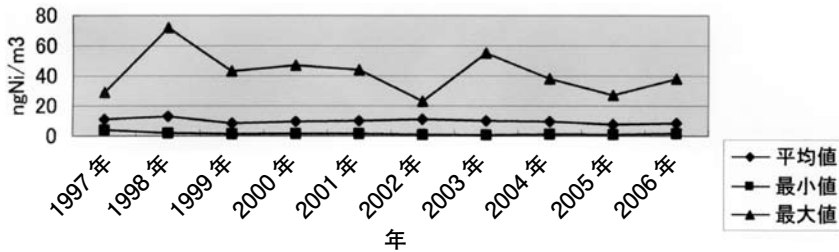


図4.2 発生源の時間変化

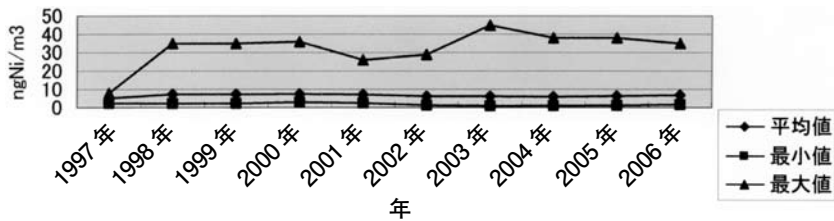


図4.3 沿道の時間変化

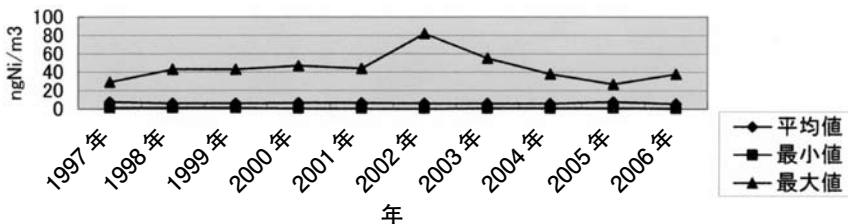


図4.4 全体の時間変化

以上より、指定値が設定されている4物質の濃度の変化率は、表2に示すとおりである。

表2 指定値が設定されている物質の変化率

物質名	変化率
アクリロニトリル	-0.021 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
塩化ビニルモノマー	-0.0450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
水銀及びその化合物	-0.124ngHg / m^3
ニッケル化合物	-0.062ngNi / m^3

著者は前報で、環境基準が設定されているVOC濃度の変化率について述べた。

表3 環境基準が設定されている物質の変化率

物質名	変化率
ベンゼン	-0.229 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
トリクロロエチレン	-0.135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
テトラクロロエチレン	-0.136 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ジクロロメタン	-0.164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表2は9年間(1997年度から2006年度まで)の濃度の変化率である。

表1と表2より、環境基準のおよび指針値の設定されているVOCの濃度はすべて近年減少している。

最近の都市域における光化学オキシダント濃度の増加の原因は、主としてVOCによるものとみなされている。しかし、本研究で明らかにしたように、VOC濃度は減少しているがオキシダント増加している原因として、次のことが考えられる。

- 1) 中国から太平洋沿岸の都市域にも、オキシダントが偏西風に乗り、流入している。
- 2) NO_x濃度は最近ほぼ一定である。オキシダントの生成は、濃度比(NO_x/VOC)に依存している。VOC濃度が減少し、この濃度比が大になったために、O_x濃度は増加した。

4. 結 言

本報告では、指針値が設定されているVOC（アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物、ニッケル化合物）の濃度の状況について調べた。1997年から2006年までのVOCの濃度データを解析した。

4種類のVOCのデータを時系列分析により分析した。得られた結果は、次のとおりである。

4物質とも減少傾向にあった。

- ①アクリロニトリルの減少率は、0.021 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- ②塩化ビニルモノマーの減少率は、0.0450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- ③水銀及びその化合物の減少率は、0.124ngHg / m^3 であった。
- ④ニッケル化合物の減少率は、0.062ngNi / m^3 であった。

引 用 文 献

- 1) 宮本 潤：最近の揮発性有機化合物濃度の状況と光化学オキシダントの発生状況について－環境基準が設定されている物質の場合－、環境と測定技術、Vol.35、No.8、pp.50～56、2000
- 2) 若松伸司、光化学オキシダントの生成機構と濃度トレンド、増え続ける光化学オキシダント－その原因と対策、大気環境学会特別講演会資料、pp.9～13、2000
- 3) 宮本 潤、日本海沿岸におけるオキシダントのリスク強度、第16回アジア地区大会アブストラクト、pp.81、2005
- 4) 環境省、大気汚染状況報告書、環境省水・大気報告書、2007